

# NOVEL PENTAERYTHORILPHOSPHONETE AND USE THEREOF IN SELF-EXTINGUISHING THERMOPLASTIC HIGH- MOLECULAR COMPOSITION

**Publication number:** JP5222079

**Publication date:** 1993-08-31

**Inventor:** UIRIAMU JIRORUDEIINI; JIYANRUIJI RANDOONI;  
ANTONIO RINARUDEI; KARURO NERI

**Applicant:** ENICHEM SINTESI

**Classification:**





- international: **C07F9/6574; C07F9/6571; C08G63/692; C08G73/02;  
C08G79/04; C08K5/53; C08K5/5333; C08K5/5357;  
C08L101/00; C07F9/00; C08G63/00; C08G73/00;  
C08G79/00; C08K5/00; C08L101/00; (IPC1-7):  
C07F9/6574; C08K5/5333; C08L101/00**

- European: **C07F9/6571L4; C08G63/692D2; C08G73/02Q;  
C08G79/04; C08K5/5357**

**Application number:** JP19920211290 19920807

**Priority number(s):** IT1991MI02216 19910807

**Also published as:**

 EP0530874 (A2)  
 US5288869 (A1)  
 EP0530874 (A3)  
 EP0530874 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP5222079

Abstract of corresponding document: **EP0530874**

A new group of pentaerythryl diphosphonates and of formula (I): <CHEM> and poly(pentaerythryl diphosphonates) of formula (II): <CHEM> are described. Flame-retardant compositions are also described, which include a thermoplastic polymer and a certain amount of self-extinguishing agent consisting of one of the above-mentioned pentaerythryl diphosphonates or poly(pentaerythryl diphosphonates).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

審査請求 未請求 請求項の数15(全 8 頁)

[最終頁に続く](#)

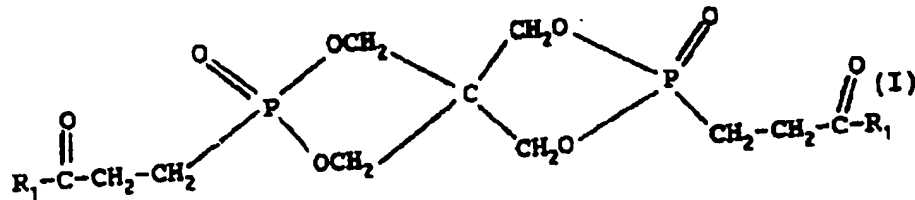
【効果】 自消性添加剤として、優れた熱及び着色安定性を有し、チャー形成活性の予期しない高い値を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I)を有するペンタエリトリルジ\*

\*ホスホネート。

【化1】



(式中、 $R_1$  はOH、OM、 $OR_2$  または $NR_3R_4$  であり、MはZn、Ca、Mg、AlまたはTiであり、 $R_2$  は線状または分岐状の $C_1-C_6$  アルキル基、または線状または分岐状のモノ-もしくはポリ-ヒドロキシレート $C_2-C_6$  アルキル基であり、 $R_3$  及び $R_4$  は、同一もしくは異なっていて、H、線状または分岐状の $C_1-C_6$  アルキル基、線状または分岐状のアミノ-またはヒドロキシ-置換 $C_2-C_6$  アルキル基、複素環式残基であり、または一緒に、場合によっては1またはそれ以上のさらなるヘテロ原子を含有して、窒素原子上に非芳香族複素環式構造を形成する。)

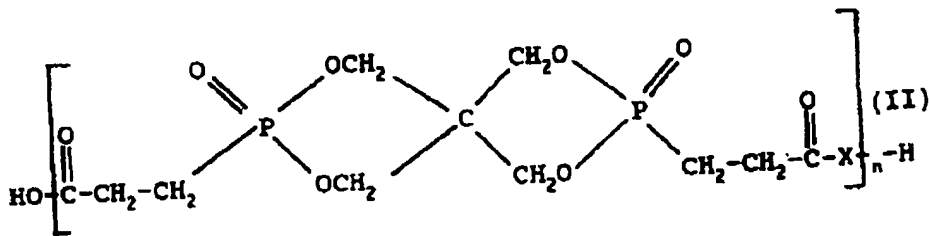
【請求項2】  $R_2$  が $C_1-C_2$  アルキル基またはモノ-も※

※しくはポリ-ヒドロキシレート $C_2$  アルキル基であり、 $R_3$  及び $R_4$  が、同一もしくは異なっていて、 $C_1-C_2$  アルキル基またはアミノ-またはヒドロキシ-置換 $C_2$  アルキル基である、請求項1記載のペンタエリトリルジホスホネート。

【請求項3】  $R_1$  がピペラジン残基を表す、請求項1または請求項2に記載のペンタエリトリルジホスホネート。

【請求項4】 下記式(II)を有するポリ(ペンタエリトリルジホスホネート)。

【化2】



(式中、Xは $-O-R_5-O-$ または $-N(R_7)-R_6-N(R_8)-$ であり、 $R_5$  は線状または分岐状の $C_2-C_6$  アルキル基、または芳香族基であり、 $R_6$  は線状または分岐状の $C_2-C_6$  アルキル基、または芳香族もしくは複素環式基であり、 $R_7$  及び $R_8$  は同一もしくは異なっていて、H、線状または分岐状の $C_1-C_6$  アルキル基、または一緒に $C_1-C_2$  アルキレンを形成し、nは2~50である。)

【請求項5】  $R_5$  及び $R_6$  が $C_2$  アルキル基であり、かつ $R_7$  及び $R_8$  が同一もしくは異なっていて、 $C_1-C_2$  アルキル基である、請求項4記載のポリ(ペンタエリトリルジホスホネート)。

【請求項6】 Xがピペラジン残基を表す、請求項4または請求項5に記載のポリ(ペンタエリトリルジホスホネート)。

【請求項7】 オレフィンポリマーもしくはコポリマー、線状ポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、アクリロニトリル-スチレンコポリマー(SAN)、及びアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンターポリマー(ABS)から選ばれる熱可塑性ポリマー；及び請求項1記載のペンタエリトリルジホスホネート及び請求項4記載のポリ(ペンタエリトリルジホスホネート)から選ばれるある量の自消性添加剤を含有する自消性熱可塑性高分子組成物。

【請求項8】 熱可塑性ポリマー100重量部当たり該

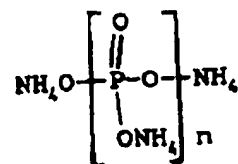
添加剤が全量で15~35重量部の範囲で存在する、請求項7記載の組成物。

【請求項9】 熱可塑性ポリマー100重量部当たり該添加剤が全量で15~25重量部の範囲で存在する、請求項7記載の組成物。

【請求項10】 該添加剤の一部が、アンモニウムポリホスフェート及び式 $NHR_3R_4$  (式中、 $R_3$  及び $R_4$  は、同一もしくは異なっていて、H、線状または分岐状の $C_1-C_6$  アルキル基、線状または分岐状のアミノ-またはヒドロキシ-置換 $C_2-C_6$  アルキル基、複素環式残基であり、または一緒に、場合によっては1またはそれ以上のさらなるヘテロ原子を含有して、窒素原子上に非芳香族複素環式構造を形成する。)を有するアミンの中性ホスフェートから選ばれるリン化合物によって置換されている、請求項7~9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】 アンモニウムポリホスフェートが下記式を有する、請求項10記載の組成物。

【化3】



(式中、nは50～1000の範囲内で変化しうる。)

【請求項12】 アミンの中性ホスフェートがメラミンホスフェート及びエチレンジアミンホスフェートから選ばれる、請求項10記載の組成物。

【請求項13】 該添加剤と該リン化合物との比が約2：1から1：3の範囲である、請求項10～12のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項14】 熱可塑性ポリマーが低、中度または高密度ポリエチレン、またはポリプロピレンである、請求項7～13のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】 オレフィンポリマーもしくはコポリマー、線状ポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、アクリロニトリル-スチレンコポリマー(SAN)、及びアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンターポリマー(ABS)から選ばれる熱可塑性ポリマーに耐燃性を付与するための方法であって、前記ポリマーに請求項1記載のペンタエリトリルジホスホネート及び請求項4記載のポリ(ペンタエリトリルジホスホネート)から選ばれるある量の自消性添加剤を添加することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規のペンタエリトリルジホスホネート及びポリ(ペンタエリトリルジホスホネート)に関する。さらには、熱可塑性ポリマー及び上記ペンタエリトリルジホスホネートまたはポリ(ペンタエリトリルジホスホネート)からなるある量の自消性物質を含む自消性熱可塑性高分子組成物に関する。

【0002】

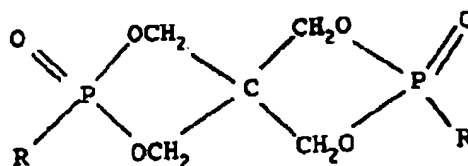
【従来技術】 高度な自消価(self-extinguishing value)を有する高分子組成物の製造は、用途の多様な分野において安全の理由からかなり重要である。多様な耐燃性添加剤が従来技術の中で熱可塑性ポリマーに耐燃性を付与するために提案されている。これらは一般的に、金属化合物、特に酸化アンチモン及び酸化ビスマス、及び塩素化パラフィン、ポリ臭素化芳香族化合物のようなハロゲン化有機化合物と結合したハロゲン化合物からなる。耐燃性に関して一般的に満足のいく組成物が得られるが、それらは加工相(processing phase)において腐食という欠点を有し、及び起こりうる燃焼中に、塩化水素酸及び臭化水素酸を含有し、ある時はまた微量のポリクロロ\*

\*—またはポリプロモベンゾジオキシン、少量の濃度でさえも健康に有害である物質を含有する煙の放出によって危険である。

【0003】 さらに、高度な自消価(アンダーライターズ ラボラトリー(Underwriters Laboratories)試験UL94分類によるとV-0)を得るためには、約40重量%の添加剤量を必要とし、結果として起こる熱可塑性最終生成物のコストにおける増加、及びその物理的-機械的特性及び光安定性のかなりの減少を伴う。より少量のパーセンテージの非ハロゲン化添加剤を使用する必要性は、他の型の添加剤の開発、例えば、“チャー形成性”(char-forming)として知られている、燃焼中、あいまいな煙及び毒性のある腐食性ガスの減少と共にポリマーの炭化を起こす傾向がある添加剤の開発をもたらしている。これらの添加剤は一般的に、アンモニウムポリホスフェートと一緒に使用される。例えば、米国特許第4,174,343号はオレフィンポリマーのための難燃剤としての、アンモニウムポリホスフェートと下記式を有するペンタエリトリルジホスホネートの混合物の使用を記載している。

【0004】

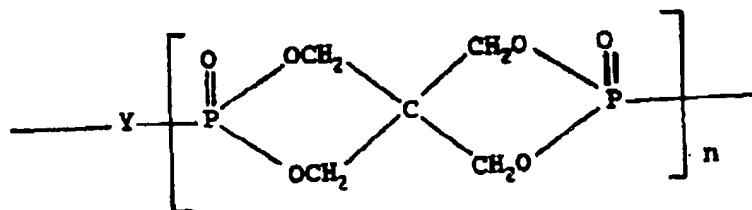
【化4】



【0005】 上記式中、Rはメチル、フェニル、ベンジルまたは-CNである。混合物のその単一成分の使用される量は約15重量%であり、添加剤の全量は30%である。米国特許第4,217,267号はポリオレフィンポリマー、下記式を有するポリペンタエリトリルジホスホネート(式中、Yはポリオレフィンラジカルであり、場合によっては2つの芳香族置換基を有し、nは少なくとも2である)、及びアンモニウムポリホスフェートを含有する自消性組成物を記載している。また、この場合は、添加剤の量は約30重量%である。

【0006】

【化5】



【0007】

【発明が解決しようとする課題】 他のチャー形成性システムとしてこれらの主な欠点は、必要とされる添加剤

のまだなお比較的高い量、そのポリマーの成形条件下での限定された熱安定性、及び最終生成物の望ましくない着色の様子である。それゆえ、公知の技術の添加剤と比

較して改良された特性を有する耐燃性の添加物を得ることが必要である。化合物の一群が現在見出されていて、それらは優れた熱及び着色安定性を有し、チャー形成活性の予期しない高い値を有する。従ってこれらの化合物は、満足のいく自消効果を20~23重量%の添加剤全量で与え、ゆえにポリマーの物理化学的特性の変化を最小にして、生産コストを低下させる。加えて、それらはまた、他の難燃性添加剤なしで、特にアンモニウムポリホ

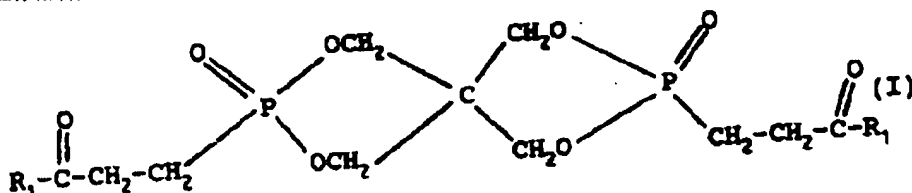
\*スフェートなしで、有利に使用されえる。

【0008】

【課題を解決するための手段】従って本発明は下記式(I)を有するペンタエリトリルジホスホネートに関する。

【0009】

【化6】

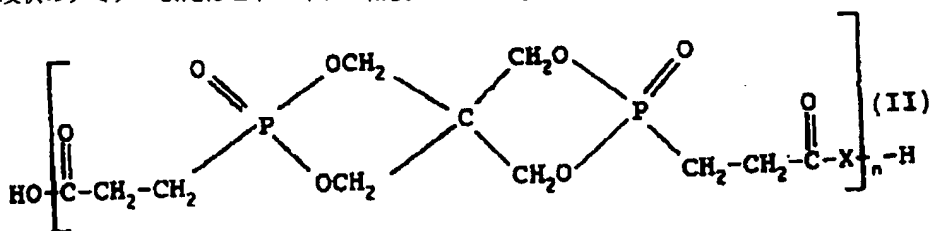


【0010】上記式中、 $R_1$  はOH、OM、 $OR_2$  または $NR_3R_4$  であり、MはZn、Ca、Mg、AlまたはTiであり、 $R_2$  は線状または分岐状の $C_1-C_6$  アルキル基、または線状または分岐状のモノーもしくはポリーヒドロキシレート $C_2-C_6$  アルキル基であり、 $R_3$  及び $R_4$  は同一もしくは異なっていて、H、線状または分岐状の $C_1-C_6$  アルキル基、線状または分岐状のアミノーまたはヒドロキシ置換 $C_2$  ※

※- $C_6$  アルキル基、または複素環式残基であり、または一緒に、場合によっては1またはそれ以上のさらなるヘテロ原子を含有して、窒素原子上に非芳香族複素環式構造を形成する。本発明はまた、下記式(II)を有するポリ(ペンタエリトリルジホスホネート)に関する。

【0011】

【化7】



【0012】上記式中、Xは-O- $R_5$ -O-または-N( $R_7$ )- $R_6$ -N( $R_8$ )-であり、 $R_5$  は線状または分岐状の $C_2-C_6$  アルキル基、または芳香族基であり、 $R_6$  は線状または分岐状の $C_2-C_6$  アルキル基、または芳香族もしくは複素環式基であり、 $R_7$  及び $R_8$  は同一もしくは異なっていて、H、線状または分岐状の $C_1-C_6$  アルキル基、または一緒に $C_1-C_2$  アルキレンを形成し、nは2~50である。

【0013】本発明の別の観点は、オレフィンポリマーまたはコポリマー、線状ポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、アクリロニトリル-スチレンコポリマー (SAN) 及びアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンターポリマー (ABS) から選ばれる熱可塑性ポリマー、及び式(I)を有するペンタエリトリルジホスホネート及び式(II)を有するポリ(ペンタエリトリルジホスホネート)から選ばれるある量の自消性添加剤を含有する自消性熱可塑性高分子組成物に関する。上記高分子組成物において、式(I)または式(II)を有する添加剤は全量で熱可塑性ポリマー100重量部当たり15~35重量部で存在する。必要に応じて、要される添加剤の全量の一部は、アンモニウムポリホスフェートまたは式 $NHR_3R_4$  (式中、 $R_3$  及び $R_4$  は上記定義を有する)を有するアミンの中性ホスフェートで置換されることもできる。式(I)または式(II)を有する添加剤と該アンモニウムポリホスフェ

ートもしくはアミンの中性ホスフェートとの比率は、2:1から1:3で変化しうる。

【0014】式(I)を有する化合物において、 $R_2$  は好ましくは $C_1-C_2$  アルキル基またはモノーもしくはポリーヒドロキシレート $C_2$  アルキル基であり、 $R_3$  及び $R_4$  は同一もしくは異なっていて、それらがアルキル基であるときは好ましくは $C_1-C_2$  であり、アミノーまたはヒドロキシ置換アルキル基であるときは、それらは好ましくは $C_2$  である。式(II)を有する化合物において、 $R_6$  がアルキル基であるとき、それは好ましくは $C_2$  であり、 $R_7$  及び $R_8$  が同一もしくは異なっていて、アルキル基であるとき、それらは好ましくは $C_1-C_2$  である。式(I)及び式(II)を有するとりわけ好ましい添加剤は、 $R_1$  及びXがそれぞれピペラジン残基を表すものである。これらの化合物は特に高い自消価を特徴とする。これはペンタエリトリール核とピペラジン核のチャー形成性能間のかなりの相乗作用の存在によるものである。

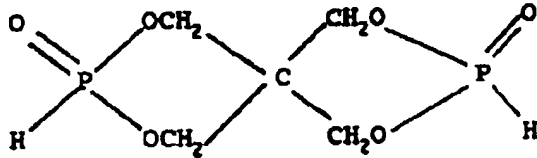
【0015】本発明の組成物において、式(II)を有するポリマー型の添加剤を使用することが特に有利である。この場合、式(I)を有する単量体型の化合物と比較して、水及び有機溶媒中におけるそれら化合物の稀少な溶解性のために、自消性がよりいっそう影響を受けにくく

溶媒に接触できる高分子組成物が得られる。難燃性に作られる熱可塑性ポリマーに関して、好ましいオレフィンポリマーは低、中度及び高密度ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレンであり；好ましい線状ポリエステルはポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートである。特に好ましくは、低、中度または高密度ポリエチレン及びポリプロピレンである。本発明\*

\*の添加剤は、下記式(III)を有する相当するホスフィット(C. A. S. =27198-72-7)から出発する多様な合成方法によって得ることができ、これは例えば、米国特許第4,070,336号に記載された方法によって製造することができる。

【0016】

【化8】

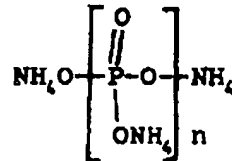


(III)

【0017】該ホスフィット(III)をアクリル酸と反応させることによって、 $R_1$ がOHである化合物(I)が得られる。大量反応は、120～135℃の温度で2時間、実施される。その生成物は真空下で過剰のアクリル酸を除去した後、濾過によって単離される。120～140℃の温度での、上記生成物とZn、Ca、Mg、AlまたはTiの酸化物、水酸化物またはアルコールとの反応によって、その酸から誘導される塩が得られ、すなわち、 $R_1$ がOM(Mは上記定義を有する)である式(I)を有する化合物が得られる。その反応は真空下で実施することができ、水及び反応アルコールの除去が容易となる。 $R_1$ がOR<sub>2</sub>であってR<sub>2</sub>が上記定義を有する式(I)を有する化合物は、該ホスフィット(III)とメチルアクリレート及びエチルアクリレートのようなアクリル酸の相当するエステルとの反応によって得られる。その反応はトルエン、ジオキサンまたはアセトニトリルといった溶媒及びトリエチルアミンといった有機塩基の存在下で、120～145℃の温度で実施される。その生成物は溶媒の蒸留後に回収される。

20 【0020】

【化9】



30

【0018】該ホスフィット(III)をエチレングリコールのビス-アクリレートといったアクリル酸のジエステルと反応させるとき、XがOR<sub>3</sub>Oである(R<sub>3</sub>は上記定義を有する)式(II)を有する生成物が得られる。 $R_1$ がNR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>であり、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>が上記定義を有する式(I)を有するアミドの製造のために、2つの異なる方法が使用される。式(I)を有する酸(式中、 $R_1$ がOHである)は、予め選択されたアミンと反応させることができる。塩が得られ、真空下180～200℃の温度で加熱して、水を除去し対応するアミドを製造する。あるいは、該ホスフィット(III)を第三アミンの存在下で予め選択したアクリル酸のアミドと反応させる。適当なアミドの例はアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、モルホリンアクリルアミドである。最初の方法で酸と反応させるアミンが低い沸点を有するとき、及び形成される塩がアミド化が完了する前に構成物から分離する傾向があるときには、この後者の方法が好ましい。

40

【0019】式(II)を有する化合物(式中、Xが-N(R<sub>7</sub>)R<sub>8</sub>N(R<sub>8</sub>)-であり、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は上記定義を有する)が

50

また、両方の方法で製造される。どちらの方法が使用されるかに依存して、操作はピペラジン、メラミンまたはエチレンジアミンのようなジ-またはポリアミンから出発するか、または、1,4-ジアクリルピペラジンまたはエチレンジアミンアクリルアミドのようなジアミドから出発する。使用されるアンモニウムポリホスフェートは下記式を有する。

【0021】上記式中、nは50～1000の範囲内で変化することができる、例えば、ヘキストの市販製品 EXOLIT 422、またはモンサントのPHOS CHECK P-30が使用できる。式NER<sub>3</sub>R<sub>4</sub>を有する中性アミンホスフェートの類では、メラミンホスフェート及びエチレンジアミンが好ましい。上記のホスフェートは米国特許第4,599,375号に記載された方法によって製造することができる。本発明の自消性熱可塑性高分子組成物は、例えば、酸化防止剤、熱及び光安定剤、金属不活性化剤、塩基補助安定剤及び成核剤から選ばれる1またはそれ以上の添加剤を付加的に含有してもよい。本発明の熱可塑性ポリマーの自消性組成物は、そのポリマーを添加剤と均質化するために適した当分野における公知の技術のいずれかを使用して製造することができる。1または複数の添加剤を粉砕して、それらを1～200ミクロンの範囲の粒度を有する粉体にすることが通常の操作である。このようにして得られた粉体は熱可塑性ポリマーとベレットに混合されて、その混合物は押し出されて、目的とする自消性組成を有するベレットを得る。下記の実施例は、本発明のよりよい説明を提供するが、いかなる点においてもこれを限定するものではない。

【0022】

【実施例】

実施例1

3,9-(ビス-1,1'-カルボキシプロピル)-3,9-ジオキサ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ(5,5)ウンデカン酸の製造

式(III)を有するホスフィット56.4g(0.247モル)、アクリル酸39.0g、p-ヒドロキシアニソール0.2g及びトルエン10mlを、攪拌機、還流冷却器を備え、油加熱浴に浸漬した500mlのフラスコに仕込んだ。その混合物を125~130℃の温度にして、この温度で2時間保持した。温度が100℃に達したとき、フラスコの内容物は無色の均質な液体の状態であった。さらに2時間後、反応混合物が濃厚になってきたときに、油浴の温度を150℃まで上げて、蒸留によって過剰なアクリル酸及びトルエンのすべてが除去されるまで減圧を適用し(25mmHg)、その混合物をその後放置し冷却した。約90gの白色固体が得られ、それをチョップし、トルエンで洗浄し、真空下で乾燥して微細に粉碎した。その生成物は、アンモニア水溶液及び加熱したメタノールに溶解し、通常の有機溶媒には不溶性であることがわかった。それは280℃まで融解も分解もしなかった。

生成物の特性表示

元素分析: 炭素 35.5%、水素 4.6%、リン 17.0%

【0023】実施例2

3,9-(ビス-1,1'-カルボキシプロピル)-3,9-ジオキサ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ(5,5)ウンデカン酸のアルミニウム塩の製造

式(III)を有するホスフィット56.4g(0.247モル)、アクリル酸39.0g、p-ヒドロキシアニソール0.2g及びキシレン10mlを、攪拌機、還流冷却器を備え、油加熱浴に浸漬した500mlのフラスコに仕込んだ。その混合物を130℃の温度にして、液状反応混合物が十分に濃厚になるまで、この温度で2時間保持した。この段階で、イソプロピルアルコール60ml中のアルミニウムイソプロピレート33.6g(0.165モル)の溶液をゆっくりと添加した。イソプロピルアルコールの蒸気を放出し、白色の析出物が形成した。キシレン100mlを添加し、油浴の温度を140℃まで上げて、過剰なアクリル酸、キシレン及びイソプロピルアルコールのすべてが蒸留によって除去されるまで、減圧をゆっくりと適用した(20mmHg)。その混合物を放置し冷却して、白色の生成物をチョップし、微細に粉碎し、加熱したイソプロパノールで洗浄し、その後真空下160℃で乾燥した。96gの白色の粉体を得られ、それは通常の有機溶媒には不溶性であった。

生成物の特性表示

元素分析: 炭素 34.6%、水素 4.5%、リン 15.7%、アルミニウム 4.9%

【0024】実施例3

3,9-(ビス-1,1'-エチルカルボキシプロピル)-3,9-ジオキサ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ(5,5)ウンデカンエステルの製造

式(III)を有するホスフィット115.0g(0.5モル)、エチルアクリレート100.0g(1モル)、ジオキサン50ml、トリエチルアミン50ml及び酸化防止剤p-ヒドロキシアニソール0.3gを700mlのオートクレープに仕込んだ。その混合物を130℃の温度にして、この温度で5時間保持した。その後加熱を停止して、その混合物を放置して冷却した。アセトン50mlを添加して、析出物を濾過して、少量のアセトン及びトルエンで洗浄して最終的に乾燥した。130gの白色の粉体を得て、これは、メチルアルコール、アセトン、加熱したトルエン及び水に溶解性であることがわかった。その生成物は136℃で融解した。

生成物の特性表示

元素分析: 炭素 42.6%、水素 6.0%、リン 14.9%

【0025】実施例4

3,9-(ビス-1,1'-カルボキシプロピル)-3,9-ジオキサ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ(5,5)ウンデカン酸とメラミンとのビス-アミドの製造

38.0g(0.1モル)の3,9-(ビス-1,1'-カルボキシプロピル)-3,9-ジオキサ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ(5,5)ウンデカン酸と25.5g(0.2モル)のメラミンとの粉体の混合物を、攪拌機を装着し油加熱浴に浸漬した500mlのフラスコに仕込んだ。この混合物を攪拌下で(20mmHg)190℃の温度にまで段々と加熱した。この反応混合物をこれらの条件下で6時間保持した。加熱をその後停止し、混合物を放置して冷却した。その混合物をチョップし、微細に粉碎し、水及びアセトンで洗浄し、最終的に150℃で20mmHgで乾燥した。60gの淡黄色の生成物が得られ、それは、すべての溶媒に不溶性であり、280℃まで熱的に安定であることがわかった。

生成物の特性表示

元素分析: 炭素 34.3%、水素 4.9%、リン 10.6%、窒素 29.0%

【0026】実施例5

3,9-(ビス-1,1'-カルボキシプロピル)-3,9-ジオキサ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ(5,5)ウンデカン酸とピペラゾンとのポリアミドの製造

式(III)を有するホスフィット46.0g(0.2モル)、“La chimica e l'industria” Vol.49, 271-278頁に記載された方法によって製造された1,4-ジアクリルピペラジン39.0g、トリブチルアミン6ml及びジエチルジエチレンエーテル40mlを、攪拌機を装着し油加熱浴に浸漬した500mlのフラスコに仕込んだ。その混合物を130℃にして、この温度で2時間保持し、その後さらに2時間の間160℃にした。加熱をその後停止し、その混合物を放置し冷却した。その生成物を濾過し、水及びアセトンで洗浄し、真空下(5mmHg)180℃で乾燥し、最終的に微細に粉碎した。80gの黄色がかった白色の生成物を得て、それは、すべての有機溶媒に不溶性であって少なくとも280℃まで熱的に安定であることがわかった。

生成物の特性表示

元素分析: 炭素 42.2%、水素 6.0%、リン 14.2%、窒素 6.9%

#### 【0027】実施例6

3,9-(ビス-1,1'-カルボキシプロピル)-3,9-ジオキサ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスビロ(5,5)ウンデカン酸とジエタノールアミンとのビス-アミドの製造

式(III)を有するホスフィット57.0g(0.25モル)、アクリル酸39.0g(0.53モル)、p-ヒドロキシアニソール0.2g及びトルエン10mlを、攪拌機を装着し油加熱浴に浸漬した500mlのフラスコに仕込んだ。その混合物を125~130℃にして、この温度で2時間保持した。反応混合物が非常に濃厚になった時に、イソプロパノール60ml中のジエタノールアミン55g(0.52モル)の溶液を添加した。その溶媒を蒸留によって除去した。その反応混合物を減圧下で(20mmHg)190℃の温度まで段々と加熱し、これらの条件下に3時間の間保持した。圧力をさらに5mmHgに下げ、反応混合物をこれらの条件下で、同じ温度でさらに4時間保持した。加熱をその後停止し、混合物を放置して冷却した。生成物をチョップし、微細に粉碎し、水及びアセトンで洗浄して、最終的に減圧下(20mmHg)160℃で乾燥した。130gの黄色がかった生成物を得て、それはすべての有機溶媒に不溶性であり、熱的に少なくとも280℃まで安定であることがわかった。

#### 生成物の特性表示

元素分析: 炭素 42.1%、水素 6.6%、リン 11.3%、窒素 5.5%

#### 【0028】実施例7

3,9-(ビス-1,1'-カルボキシプロピル)-3,9-ジオキサ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスビロ(5,5)ウンデカン酸とエチレングリコールとのポリエステルの製造

式(III)を有するホスフィット57.0g(0.25モル)、ジエチルジエチレンエーテル20ml、トリブチルアミン6ml及びエチレングリコールのジアクリルエステル44.5g(0.26モル)を、攪拌機が装着され油加熱浴に浸漬した500ml \*

\*のフラスコに仕込んだ。その混合物を130℃にして、この温度に1時間保持した。その反応混合物をその後減圧下(20mmHg)で190℃の温度まで段々と加熱し、これらの条件下で3時間保持した。加熱をその後停止し、その混合物を放置して冷却した。生成物をチョップし、微細に粉碎し、水及びアセトンで洗浄して、最終的に減圧下(20mmHg)150℃で乾燥した。101gのわずかに黄色がかった生成物を得て、それはすべての有機溶媒に不溶性であり、熱的に少なくとも260℃まで安定であることがわかった。

#### 生成物の特性表示

元素分析: 炭素 41.0%、水素 5.5%、リン 15.0%

#### 【0029】実施例8-16

#### ポリプロピレンと耐燃性添加剤の配合

本発明の組成物の自消性能を評価するために、ポリプロピレンと種々の添加剤との幾つかの配合物を調製した。これらの配合物を、190℃から220℃に増加する温度プロファイルで、30mmの単一スクリュウ押出機で押し出し、顆粒に変化させた。その顆粒をその後、1/8インチ(3mm)の厚さを有するスラブに成形し、これらから、燃焼試験ASTM D-2863-77及びアンダーライタース ラボラトリ試験 UL94、垂直試験法(3.10-3.15, 1973年9月)の要件に従って、試験サンプルを取り出した。最初の試験において、高分子材料の易燃性を酸素の容量濃度に関して測定した。この関係はL.O.I.、すなわち、上昇流に試験サンプルを浸した酸素-窒素雰囲気中で、該試験サンプルの燃焼を保持することのできる酸素の最小パーセンテージとして表した(良好な自消価は高いL.O.I.値に相当する)。第2の試験では、試験サンプルの火に対する動態を評価した。その試験サンプルは、V-0、V-1、V-2というスケールによって、自消性の減少する順で分類された。試験サンプルの組成及びこの試験の結果は表1にまとめられている。

#### 【0030】

#### 【表1】

実施例	添加剤	P.P.%	A.P.%	ANOX 20 %	L.O.I.	UL94
8	実施例 1 10%	75	14	1	32	V0
9	実施例 2 10%	75	14	1	28	V0
10	実施例 4 10%	75	14	1	31	V2
11	実施例 5 10%	75	14	1	36	V0
12	実施例 6 10%	75	14	1	28	V0
13	実施例 7 10%	75	14	1	29	V0
14	実施例 4 25%	74	-	1	27	-
15	実施例 5 25%	74	-	1	29	V0
16	実施例 6 25%	74	-	1	26	-

P.P.= ポリプロピレン

A.P.= アンモニウムポリホスフェート

ANOX 20=テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル-オキシメタン(エニケムシ



ンセシス(Enichem Synthesis)の商品名)

---

フロントページの続き

(72)発明者 アントニオ リナルディ  
イタリア ミラン サン ドナート ミラ  
ネーゼ ヴィア エ フェルミ 8チ

(72)発明者 カルロ ネリ  
イタリア ミラン サン ドナート ミラ  
ネーゼ ヴィア ユーローパ 32

JP2000080283

**Title:**  
**FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a flame-retardant resin composition having high flame retardance and capable of achieving excellent appearance of the resin surface on burning by including a thermoplastic resin and a specific phosphor-containing flame retarding agent and a fluorine resin. **SOLUTION:** This composition is obtained by including (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin (ex. a polycarbonate resin), (B) 0.5-50 pts.wt. of a phosphor- containing flame retarding agent consisting of (i) a fluid gel obtained by reacting a metal alkoxide of the formula:  $M(OR)_n$  [(n) is 3-6; R is a 1-10C aliphatic hydrocarbon; M is a metal such as Al, Ti, Si or B] and (ii) a cyclic phosphoric acid ester of the formula (R1 and R2 are each H or a 5-14C aromatic group having a 1-9C organic substituent) and (C) 0.01-5 pts.wt. of a fluorine resin. As the component (i), a product obtained by reacting a metal alkoxide of the formula:  $M(OR)_n$  in the presence of an acidic or basic catalyst in a solvent consisting of water and a 1-6C monovalent alcohol at 0-100 deg.C is preferable.